

На правах рукописи



Голубков Виктор Александрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОЛИЗА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ГИДРИРОВАНИЯ МОНОСАХАРИДОВ НА
ТВЁРДЫХ КИСЛОТНЫХ И БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ РУТЕНИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск – 2026

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Зайцева Юлия Николаевна**
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Бухтияров Андрей Валерьевич**
доктор химических наук, Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», заместитель директора ЦКП «СКИФ» по научной работе

Никошвили Линда Жановна
кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации


Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится «02» июня 2026 года в 13-00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, ИХХТ СО РАН, 1-04, (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, на сайтах ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН <https://icct.ru/about/dissovet/dissertatsii-i-obyavleniya-o-zashchite/>

Автореферат разослан «___» апреля 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук

 Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

В современной науке и промышленности наблюдается устойчивый рост интереса к использованию возобновляемой растительной биомассы, включая отходы деревопереработки и сельского хозяйства, вместо ископаемого углеводородного сырья. Целлюлоза – основной полисахарид растительной биомассы, может быть деполимеризована до мономера глюкозы. Последующая каталитическая переработка глюкозы открывает широкие возможности для получения ценных химических соединений, востребованных в производстве пищевых добавок, фармацевтических субстанций, а также компонентов топлив и синтетических материалов.

В последние годы интенсивно развиваются исследования по замене растворимых минеральных кислот в процессах гидролиза целлюлозы на более технологичные и безопасные для окружающей среды твердые кислотные катализаторы, которые легко отделяются от продуктов и могут быть использованы повторно. Учитывая значительные объемы образования целлюлозы и широкий ассортимент продуктов ее каталитической переработки, исследование физико-химических закономерностей превращений углеводов на твердых кислотных катализаторах является актуальной задачей.

Особый интерес представляют одностадийные процессы переработки биомассы, в том числе гидролиз-гидрирование растительных полисахаридов в многоатомные спирты (сорбит, ксилит) на бифункциональных катализаторах. Одними из первых примеров таких процессов являются исследования академика А.А. Баландина и Н.А. Васюниной, проведенные в 50-60-ых годах. В качестве кислотного катализатора гидролиза использовались разбавленные серная или фосфорная кислоты, а катализатором гидрирования служил рутений на угле; выход целевых продуктов достигал 95%. Однако недостатки метода, связанные с использованием растворимых кислот, не позволили внедрить его технологию. Преодолеть данную проблему можно через создание достаточно эффективных твёрдых кислотных катализаторов, которые могут использоваться в качестве носителя каталитически активного металла и/или оксида.

Цель исследования: установление физико-химических закономерностей гидролиза целлюлозы и гидрирования моносахаридов на твёрдых кислотных и бифункциональных рутениевых катализаторах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Установить влияние кислотных свойств твердых катализаторов Сибунит-4 и Amberlyst-15 на механизм гидролиза и структурные изменения целлюлозы с целью развития теории каталитического действия твёрдых кислотных катализаторов в водной среде на основе представлений о двойном электрическом слое на границе раздела фаз.
2. Экспериментально подтвердить синергический эффект общего и специфического кислотного катализа в гидролизе целлобиозы.
3. Выявить закономерности влияния физико-химических характеристик углеродных носителей (СМК-3, Сибунит-4) на размер частиц нанесенного рутения и каталитические свойства в гидрировании глюкозы в сорбит.
4. Установить влияние модификации носителя SBA-15 оксидами циркония и ниобия на физико-химические характеристики нанесенных рутениевых катализаторов и каталитические свойства в гидрировании ксилит.

Научная новизна исследования

Установлены различия в механизмах каталитического действия твердых катализаторов с сильными и слабыми кислотными группами при гидролизе целлюлозы. Полученные данные интерпретированы с точки зрения способности твердых кислот образовывать двойной электрический слой – область с высокой концентрацией протонов (ионов гидрония) у поверхности катализатора.

Впервые экспериментально доказан синергический эффект общего и специфического кислотного катализа при гидролизе целлобиозы, реализуемый за счет протекания катализа по маршруту с двойной активацией путём образования комплекса целлобиозы с фталевой кислотой и последующей атакой гликозидной связи протоном HCl.

Установлены закономерности влияния свойств углеродного носителя на размер нанесенных наночастиц Ru и их каталитическую активность в гидрировании глюкозы. Рост концентрации кислотных групп на поверхности изученных углеродных носителей ведет к снижению размеров наночастиц

нанесенного рутения; при этом наибольшую каталитическую активность проявляют катализаторы со средним размером частиц 1,6 нм.

Практическая значимость работы

Разработаны новые эффективные катализаторы: содержащие 2% Ru на окисленных углеродных носителях СМК-3 и Сибунит-4 – для гидрирования глюкозы в сорбит, а также содержащие 0,5-2% Ru на мезопористом мезоструктурированном силикате SBA-15, модифицированном оксидами циркония и ниобия, – для гидрирования ксилозы в ксилит.

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм гидролиза целлюлозы в водной среде на твердых катализаторах с сильными и слабыми кислотными группами, основанный на способности твёрдых кислот образовывать двойной электрический слой.
2. Синергический эффект общего и специфического кислотного катализа при гидролизе целлобиозы, катализируемом одновременно фталевой и соляной кислотами; а также кинетическая модель, объясняющая этот эффект.
3. Влияние кислотных свойств углеродных носителей СМК-3 и Сибунит-4 на размер нанесенных наночастиц рутения и активность рутениевых катализаторов в гидрировании глюкозы в сорбит.
4. Влияние модификации мезопористого носителя SBA-15 оксидами циркония и ниобия на физико-химические характеристики нанесенных рутениевых катализаторов и каталитические свойства в гидрировании ксилозы в ксилит.

Апробация результатов

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИХХТ СО РАН, включая проект государственного задания ФИЦ КНЦ СО РАН, гранты Российского научного фонда (121041500221-7, 121120100227-5).

Основной материал диссертации изложен в 5 статьях в рецензируемых российских, в том числе переводных, и зарубежных журналах. Результаты представлены на 16 конференциях различного уровня.

Личный вклад автора заключается в систематизации литературных данных по теме диссертации, обработке и анализе экспериментальных результатов, подготовке публикаций, представлении результатов на конференциях. Синтез носителей и катализаторов, исследование их физико-химических характеристик, проведение каталитических испытаний и анализ

продуктов реакции методом ВЭЖХ получены лично автором или при непосредственном его участии.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 140 страницах, содержит 37 рисунков, 13 таблиц. Список цитируемой литературы включает 270 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрены и обобщены современные литературные данные о каталитической переработке углеводов, процессах и катализаторах гидролиза и гидрирования. Центральное место занимает критический обзор взаимодействия твердого субстрата (целлюлозы) и твердых кислотных катализаторов в воде, демонстрирующий важность рассмотрения участия двойного электрического слоя твердых кислот в каталитическом процессе.

Во второй главе описаны объекты исследования, экспериментальные и аналитические методики, использованные в работе. В экспериментальной части работы приведены методики синтеза и модификации катализаторов на основе мезопористых углеродных носителей (Сибунит-4, СМК-3) и силикатного материала 5Zr-SBA-15. Для создания кислотных центров углеродные материалы подвергались окислению и сульфированию. Методами пропитки на носители наносились активные компоненты – оксид ниобия и рутений. Полученные катализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов (адсорбция-десорбция N₂, РФА, ИК-спектроскопия, РФЭС, ТПВ-N₂, СЭМ и ПЭМ) с целью установления взаимосвязи между их строением и свойствами. Описана методика гидролиза целлобиозы, целлюлозы, методики исследования частично гидролизованной целлюлозы методами ИК-спектроскопии, РФА, СЭМ, методики каталитических испытаний нанесенных рутениевых катализаторов в реакциях гидрирования глюкозы и ксилозы.

В третьей главе представлены результаты исследования процесса гидролиза целлюлозы в присутствии твердых кислотных катализаторов со слабыми и сильными кислотными группами на поверхности (углеродный материал Сибунит-4, окисленный влажным воздухом при 450°C – Sib450, и

сульфоновая смола Amberlyst-15) в условиях низкоинтенсивного массопереноса. Установлен состав и распределение олигомерных и низкомолекулярных продуктов гидролиза. Исходная и выделенная из реакционной массы целлюлоза исследована комплексом физико-химических методов (РФА, ИК-спектроскопия, СЭМ). Изучены структурные изменения, изменения степени кристалличности, степени полимеризации, размера и формы частиц целлюлозы.

Катализаторы – Sib450 и Amberlyst-15, значительно отличаются по текстурным и кислотным свойствам. На поверхности Sib450 присутствуют, в основном, гидроксильные, карбоксильные, лактонные кислотные группы с невысокой кислотностью. Amberlyst-15 имеет высокую плотность сульфогрупп с высокой кислотностью. Ожидаемо, каталитическая активность двух твердых кислот в гидролизе целлюлозы сильно различается, что наблюдается по потерям массы целлюлозы и выходу низкомолекулярных продуктов.

Данные РФА и ИК-спектроскопии показали, что при гидролизе не происходит полиморфных превращений и изменений химического состава целлюлозы. Однако макроструктура полимера претерпевает изменения, наблюдаемые также на микрофотографиях. При гидролизе без катализатора и со слабокислотным Sib450, происходит увеличение индекса кристалличности и характеристических параметров, рассчитанных из ИК-спектров, хорошо коррелирующих с индексом кристалличности. Это происходит из-за гидролиза аморфной части и слабого воздействия катализатора на устойчивую кристаллическую компоненту целлюлозы. Сильнокислотный Amberlyst-15 приводит к снижению кристалличности целлюлозы при гидролизе. В «изоконверсионных» условиях – 180°C, 5 об./мин, катализаторы Sib450 (время гидролиза 3 ч) и Amberlyst-15 (0,5 ч), т.е. когда конверсия целлюлозы и выход продуктов близки, влияние катализаторов на макромолекулярную структуру целлюлозы противоположно (Рисунок 1).

Данные наблюдения объяснены через рассмотрение механизма взаимодействия твердой целлюлозы и твердых кислотных катализаторов, учитывающее роль двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности твердой кислоты. Согласно ранее проведенным расчетам, для сильнокислотных катализаторов (pK_a -1,34) концентрация протонов на удалении до 10 нм достигает 0,1-1 М. Слабокислотные катализаторы (pK_a 3),

такие как окисленные угли, в таком диапазоне расстояний имеют концентрацию протонов на 1-2 порядка меньше.

Указанные различия, по-видимому, заметно влияют на массоперенос и взаимодействие частиц целлюлозы и катализатора в ходе каталитического гидролиза. В нашем

исследовании целенаправленно применялся вращающийся автоклавный реактор, обеспечивающий массоперенос низкой интенсивности. В случае окисленного угля Sib450 низкие константы диссоциации гидроксильных и карбоксильных групп создают низкую концентрацию протонов в ДЭС. Поэтому преобладает механизм общего кислотного катализа, вероятны большие диффузионные и стерические затруднения во взаимодействии твердой целлюлозы и твердого катализатора, меньшие скорости образования олигомерных продуктов и затруднения в разрушении кристаллической части целлюлозы. Для повышения эффективности каталитического действия необходимо улучшение контакта между твердыми частицами, например, за счет интенсификации массопереноса.

Amberlyst-15, напротив, обладая сильноокислотными сульфогруппами, образует ДЭС в воде. Высокая каталитическая активность Amberlyst-15 проявляется без интенсивного перемешивания, поскольку достаточная адгезия целлюлозы поддерживается за счет сильного электростатического притяжения в результате её протонирования в диффузном слое протонов. Притяжение частиц целлюлозы к сильноокислотным (примерный pK_a -1,36) и крупным частицам катализатора происходит с большей силой. Протоны, а вернее протонированные формы растворителя (ионы гидрония), могут свободно атаковать поверхность целлюлозы, не испытывая диффузионных и стерических затруднений. Это определяет специфический механизм

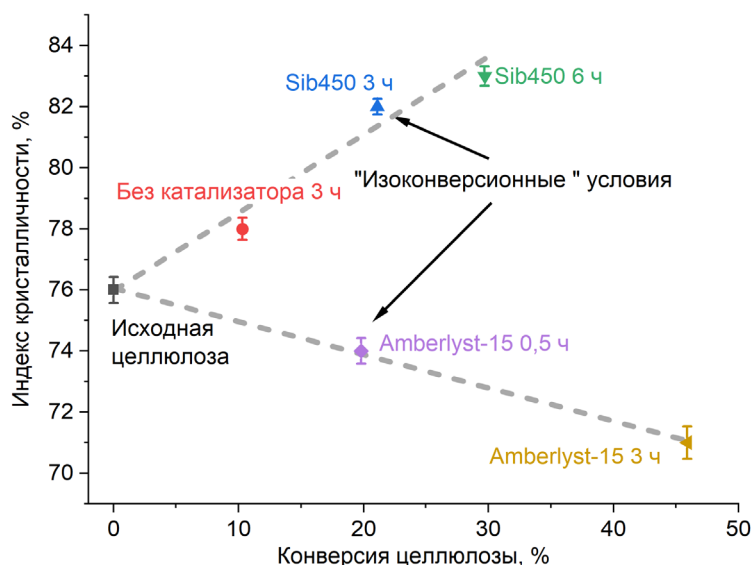


Рисунок 1 – Изменения индекса кристалличности при гидролизе целлюлозы на твердых кислотных катализаторах

кислотного катализа и объясняет большие выходы олигомеров и более эффективный гидролиз кристаллической части целлюлозы, по сравнению со слабокислотным катализатором.

Таким образом, механизмы гидролиза целлюлозы в водной среде на твердых катализаторах с сильными и слабыми кислотными группами различаются. Полученные результаты объяснены с точки зрения способности твердых кислотных катализаторов образовывать двойной электрический слой. Данные результаты – это еще одна важная часть, необходимая для полного и фундаментального понимания взаимодействия между целлюлозой и твердыми кислотными катализаторами гидролиза. С одной стороны, отчетливо показаны преимущества сильнокислотных катализаторов на примере Amberlyst-15 в каталитической активности, такие катализаторы гидролизуют даже кристаллическую часть целлюлозы. С другой стороны, известно, что окисленные углеродные катализаторы также проявляют довольно высокую активность в гидролизе целлюлозы и часто более высокую селективность по отношению к глюкозе. Они, как правило, более стабильны, дешевы и заслуживают большого внимания со стороны исследователей.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального подтверждения синергического эффекта общего и специфического кислотного катализа в гидролизе β -1,4 гликозидной связи целлобиозы смесью соляной кислоты (сильная минеральная кислота, специфический кислотный катализ) и фталевой кислоты (модельное соединение окисленных углей, общий кислотный катализ) (Рисунок 2).

На рисунке 3 показана кинетика расходования целлобиозы при гидролизе фталевой либо соляной кислотой, а также их эквимольной смесью, построенная в координатах первого порядка. Наблюдается ускорение реакции за счет катализа с двойной активацией при 70 °С, ускорение менее выражено при 80 °С. При 90 °С эффект совместного действия двух кислот тормозит реакцию по сравнению с реакциями катализируемыми кислотами по отдельности.

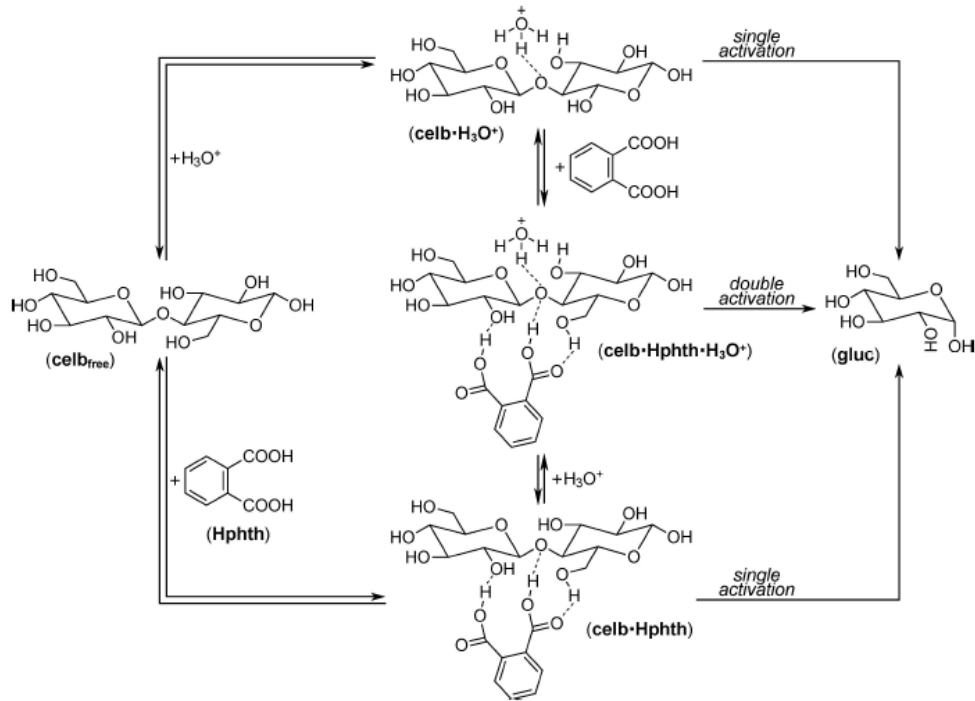


Рисунок 2 – Маршруты с одиночной и двойной активацией в гидролизе целлобиозы ($\text{celb}_{\text{free}}$) с фталевой кислотой (H_{phth}) и посторонним протоном (H_3O^+) в глюкозу (gluc). Катализ с двойной активацией протекает через промежуточное соединение $\text{celb} \cdot \text{H}_{\text{phth}} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$

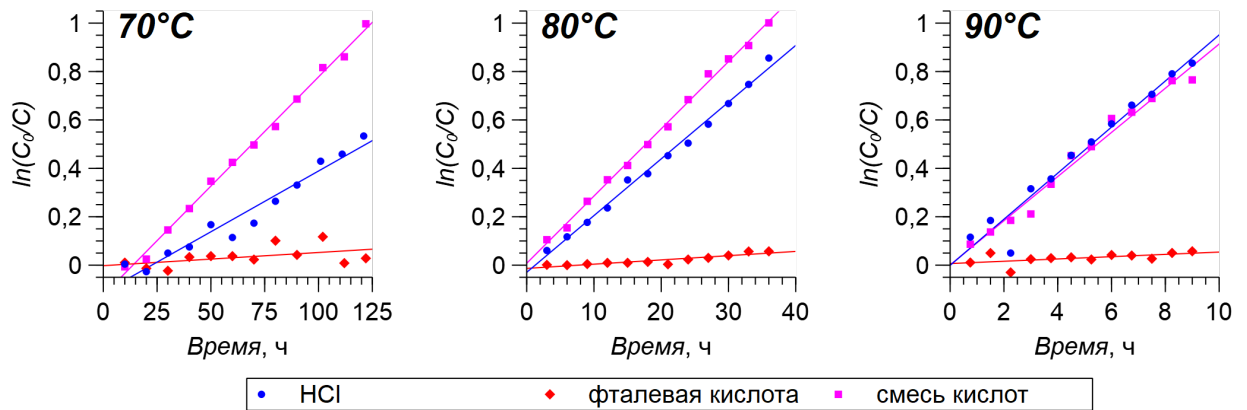


Рисунок 3 – Расходование целлобиозы в линейаризованных кинетических координатах первого порядка

Из-за различий в энергиях активации маршрутов с двойной активацией и одиночной активацией соляной кислотой при высоких температурах последний маршрут становится более выгодным, но присутствие части целлобиозы в комплексе с фталевой кислотой снижает скорость реакции по

этому маршруту. Экстраполяция описанных тенденций к экстремально высоким или низким температурам означает в конечном итоге полное исключение совместного действия двух кислот или полное доминирование маршрута с двойной активацией, соответственно (Рисунок 4).

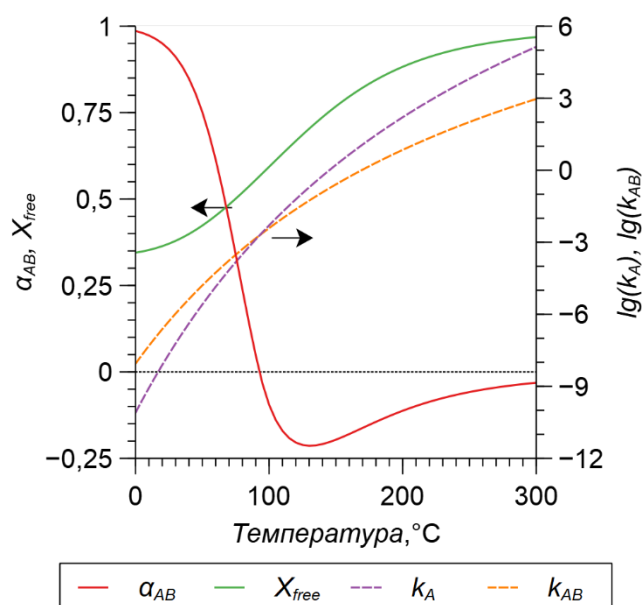


Рисунок 4 – Зависимость кинетических параметров от температуры, где А - протон, В - фталевая кислота. α_{AB} - вклад маршрута с двойной активацией в скорость реакции, X_{free} – доля свободного субстрата (не связанного с В); k_A и k_{AB} - константы скорости для маршрутов с одиночной и двойной активацией.

Таким образом, впервые экспериментально установлен синергический эффект общего и специфического катализа в гидролизе целлобиозы, реализуемый по механизму двойной активации субстрата фталевой кислотой и протоном. Предложена кинетическая схема, описывающая температурную зависимость вклада конкурирующих маршрутов с одиночной и двойной активацией в общую скорость реакции.

Пятая глава посвящена исследованию гидрирования углеводов на бифункциональных рутениевых катализаторах. В её первом разделе представлены результаты исследования влияния кислотных групп на поверхности углеродных носителей на размер наночастиц рутения и их каталитическую активность в гидрировании глюкозы.

Для получения функционализированной поверхности углеродные носители: мезопористые углеродные материалы Сибунит-4 и СМК-3, окисляли влажным воздухом при 400-500 °С или сульфировали серной кислотой. Окисление влажным воздухом при повышенных температурах благодаря своей простоте и отсутствию токсичных реагентов является перспективным методом для практического применения. Для нанесения Ru

использовался метод пропитки по влагоемкости с дальнейшим восстановлением в токе H_2 и пассивацией. В названии катализаторов 2Ru означает содержание нанесенного рутения 2 мас.%, Sib или CMK – используемый носитель (Сибунит-4 или CMK-3, соответственно), 400, 450 и 500 – температура окисления, sulf – сульфирование.

Таблица 1 – Кислотные свойства и текстурные характеристики носителей и катализаторов, размеры частиц рутения

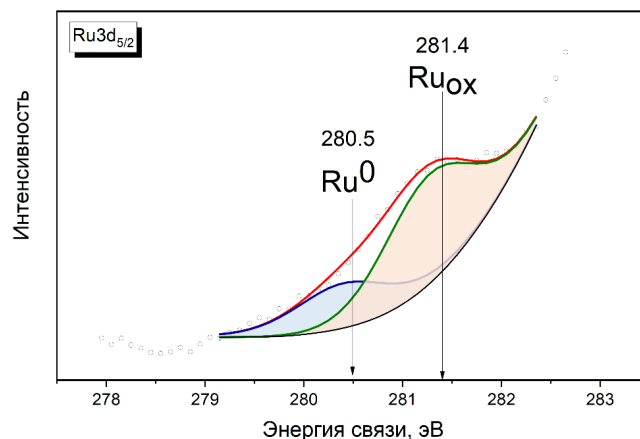
Носитель или катализатор	Количество кислотных групп		$pH_{ТНЗ}$	Текстурные характеристики			Размер частиц Ru, нм
	ммоль/Г	мкмоль/м ²		$S_{ВЕТ}$, м ² /Г	$V_{пор}$, см ³ /Г	$D_{пор}$, нм	
Sib	0,12	0,33	7,54	375	0,55	5,9	-
Sib400	0,27	0,71	6,34	378	0,52	5,7	-
Sib450	0,30	0,78	5,33	380	0,53	5,7	-
Sib500	0,24	0,60	6,88	400	0,51	5,9	-
Sibsulf	0,28	0,74	4,40	370	0,48	5,7	-
2RuSib	-	-	7,87	320	0,43	5,5	2,3±0,7
2RuSib400	-	-	7,12	333	0,48	5,8	1,6±0,4
2RuSib450	-	-	6,75	341	0,50	5,9	1,6±0,4
2RuSib500	-	-	7,81	345	0,51	6,0	2,3±0,7
2RuSibsulf	-	-	5,96	322	0,46	5,7	1,9±0,5
CMK	0,52	0,36	8,54	1458	1,40	3,7	-
CMK400	1,31	0,93	4,82	1408	1,30	3,7	-
CMK450	0,96	0,68	5,10	1412	1,35	3,7	-
CMK500	0,75	0,53	6,67	1406	1,38	3,8	-
CMKsulf	1,34	0,99	3,26	1342	0,98	3,1	-
2RuCMK	-	-	9,06	1315	1,22	3,7	1,6±0,6
2RuCMK400	-	-	6,69	1216	1,00	3,2	≈0,9
2RuCMK450	-	-	6,92	1270	1,04	3,2	1,1±0,3
2RuCMK500	-	-	8,27	1343	1,25	3,7	1,2±0,3
2RuCMKsulf	-	-	4,61	1184	0,85	2,9	1,2±0,3

В таблице 1 приведены характеристики носителей и катализаторов, установленные методами кислотно-основного титрования, низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 , просвечивающей электронной микроскопии.

При окислительной модификации носителя наблюдается тенденция к уменьшению среднего размера частиц Ru как для серии катализаторов на

носителе Сибунит-4 (2,3 → 1,6 нм), так и для серии катализаторов на носителе СМК-3 (1,6 → 0,9 нм). Катализаторы на носителях с большей удельной поверхностью (СМК-3) содержат более мелкие наночастицы рутения (Таблица 1).

В рентгеновских фотоэлектронных спектрах $Ru3d_{5/2}$ принципиальных различий между катализаторами не наблюдается. Рутений присутствует как в металлической форме (Ru^0), так и в оксидной (Ru^{4+}) (Рисунок 5).



Содержание металлического рутения составляет 20-35 ат.%. Из данных РФЭС можно предположить, что частицы рутения имеют структуру ядро-оболочка; на внешней поверхности находится RuO_2 , а внутри частицы – металлический рутений.

Рисунок 5 – РФЭ-спектр $Ru3d_{5/2}$ 2RuСМК

Гидрирование глюкозы на рутениевых катализаторах обычно проводится при 90-180 °С в течение 0,5-3 часов для достижения высокой конверсии глюкозы (>95%), в то же время процесс характеризуется высокой селективностью по сорбиту (83-99%). Разработанные катализаторы демонстрируют превосходную активность: они эффективно работают при низкой температуре 60 °С и 5,5 МПа H_2 , за 90 минут приводя к конверсии >90% глюкозы (Таблица 2).

Наибольшую активность в гидрировании глюкозы в обеих сериях демонстрируют катализаторы с частицами рутения размером около 1,6 нм: 2RuСиб450 и 2RuСМК. Окислительная обработка углеродного носителя оказывает противоположное влияние на каталитическую активность, выраженную константой скорости реакции, серий катализаторов на носителях Сибунит-4 и СМК-3 (Рисунок 6).

Таблица 2 – Результаты испытаний катализаторов в гидрировании глюкозы

Катализатор	$k \pm CI^a$, сек. ⁻¹	Конверсия глюкозы, %	Выход сорбита, %	Селективность по сорбиту, %
2RuSib	1,23±0,07	90	87	97
2RuSib400	2,04±0,18	98	96	98
2RuSib450	2,17±0,11	98	96	98
2RuSib500	1,41±0,10	96	95	99
2RuSibsulf	1,85±0,16	95	85	89
2RuCMK	3,05±0,27	99	91	92
2RuCMK400	1,15±0,11	89	84	94
2RuCMK450	2,12±0,17	98	94	96
2RuCMK500	1,58±0,06	93	87	94
2RuCMKsulf	1,85±0,01	96	92	96

Условия: 170 мг катализатора; 408 мг глюкозы; 5,5 МПа H₂; 33,5 мл H₂ O; 60°C; 90 мин.

^a CI - стандартное отклонение регрессии кинетической функции первого порядка.

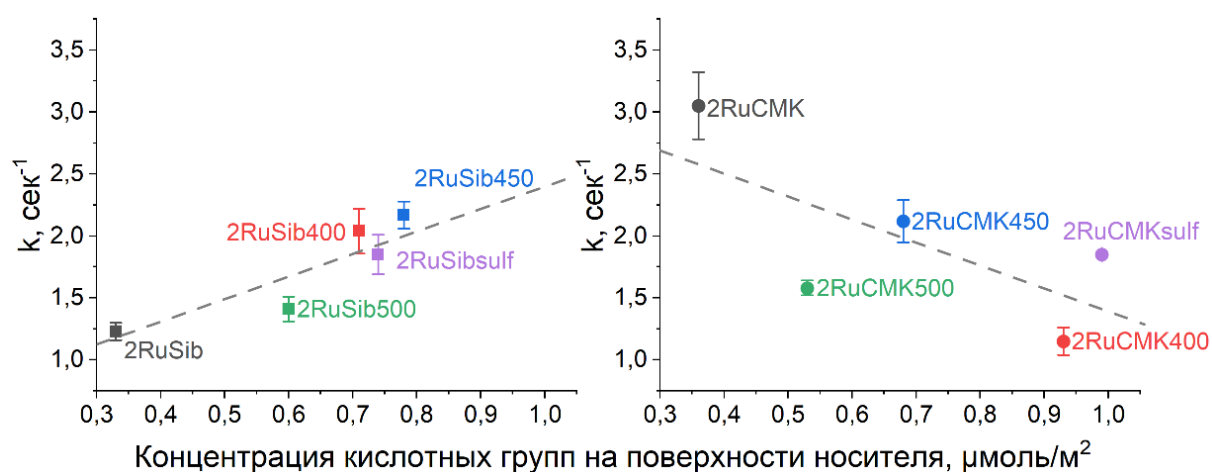


Рисунок 6 – Корреляция между концентрацией кислотных групп на поверхности носителя и активностью катализатора в гидрировании глюкозы

Размер наночастиц Ru на исходном носителе Сибунит-4 составил 2,3 нм, что соответствует дисперсности – 0,49, т.е. только 49 % атомов Ru находятся на поверхности и доступны для реакции, что не оптимально для обеспечения высокой каталитической активности. Окисление данного носителя приводит к уменьшению частиц вплоть до оптимального размера 1,6 нм, что соответствует дисперсности 0,63. Для CMK-3 оптимальный размер частиц (около 1,6 нм) достигается без модификации носителя. Окисление носителя

приводит к уменьшению размера частиц рутения вплоть до 0,9 нм (дисперсность $\sim 0,90$) и уменьшению каталитической активности (Рисунок 7).

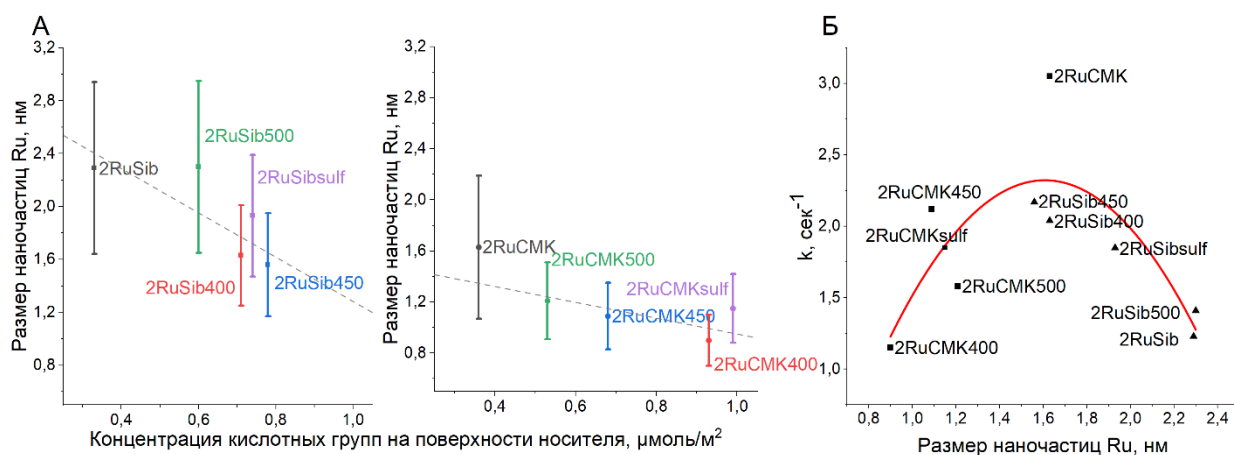


Рисунок 7 – А) Влияние концентрации кислотных групп на поверхности носителя на размер частиц Ru; Б) Зависимость константы скорости гидрирования глюкозы от размера частиц рутения

В результате установлено, что кислотные группы углеродных носителей влияют на размер нанесённых наночастиц рутения, таким образом, определяя активность катализаторов в гидрировании глюкозы. Оптимальный размер для высокой активности $\sim 1,6$ нм. Катализаторы эффективны при температуре 60°C и превосходят известные аналоги.

Во втором разделе пятой главы представлены результаты исследования нанесенных рутениевых катализаторов на мезопористом мезоструктурированном силикате SBA-15, модифицированным оксидами циркония и ниобия. Методом соосаждения на основе силиката SBA-15 получен допированный оксидом циркония носитель 5Zr-SBA-15. 10Nb/5Zr-SBA-15 синтезирован на его основе методом пропитки. Модификации, как и ожидалось, улучшили гидротермальную стабильность и кислотные свойства носителей.

Цирконий и ниобий равномерно распределены по зерну SBA-15 (Рисунок 8 А). Микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, демонстрируют наличие в образцах канальной структуры пор, характерной для SBA-15. При нанесении оксида ниобия в

матрице SBA-15 формируется наноккомпозит, на стенках пор образуются утолщения, состоящие из оксида ниобия (Рисунок 8 Б, В).

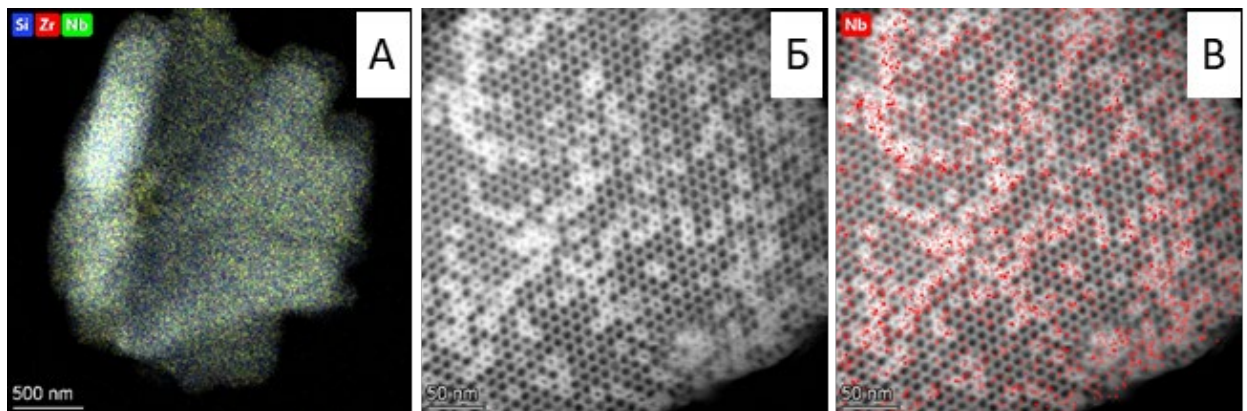


Рисунок 8 – Микрофотографии СЭМ: А) распределение элементов в зернах 10Nb/5Zr-SBA-15. Микрофотографии ПЭМ: Б) каналы 10Nb/5Zr-SBA-15, частично занятые оксидом ниобия, В) то же, с картированием EDX

Рутений распределен по зерну катализатора равномерно и представлен высокодисперсными частицами. Размер частиц рутения на носителе 5Zr-SBA-15 составил около 1 нм или менее (Рисунок 9 А). На внешней поверхности 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15 присутствуют наночастицы Ru размером 1,5–4,0 нм (Рисунок 9 Б), со средним размером 2,2 нм. Однако сделать вывод о распределении, морфологии и размере частиц осажденного рутения внутри пор не представляется возможным.

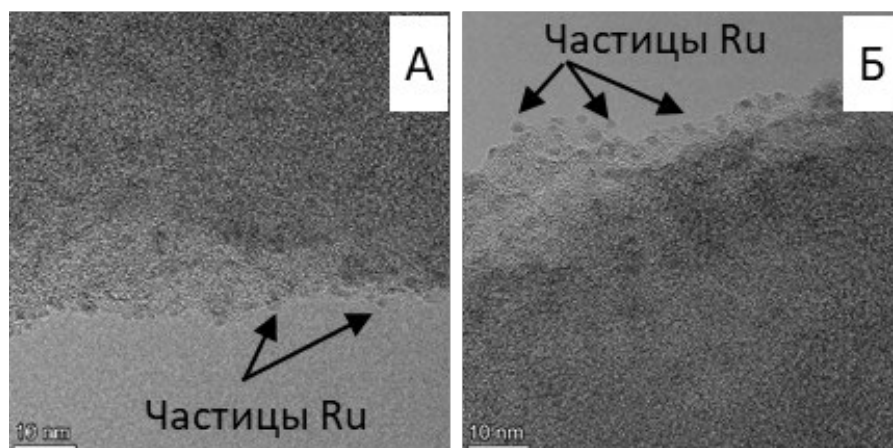


Рисунок 9 – Микрофотографии ПЭМ: А) наночастицы рутения на 2Ru/5Zr-SBA-15; Б) наночастицы рутения на 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15

Катализаторы испытаны в реакции гидрирования ксилозы молекулярным водородом. Разработанные катализаторы позволяют проводить реакцию даже при низкой температуре – 70 °С (Рисунок 10 А, Таблица 3). За 90 мин наблюдается конверсия субстрата 93-94% в присутствии катализатора, содержащего 2 масс. % Ru, что превосходит большинство литературных данных. Зависимость конверсии ксилозы от количества рутения – прямолинейная, с тангенсом угла наклона $\text{tg } \phi = 1$ (Рисунок 10 Б). На основании этого можно сделать вывод об участии нанесенного рутения в лимитирующей стадии гидрирования ксилозы и протекании реакции в кинетическом режиме.

Таблица 3 – Результаты испытаний катализаторов в гидрировании ксилозы

Катализатор	Конверсия (X), мол. %	Выход ксилита (Y), мол. %	Селективность (S), %	Производительность, $\frac{\Gamma_{\text{ксилита}}^*}{\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}}$	Производительность, $\frac{\Gamma_{\text{ксилита}}^*}{\Gamma_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}}$
0,5Ru/5Zr-SBA-15	23	22	96	0,6	125,5
1Ru/5Zr-SBA-15	51	50	98	1,4	137,9
2Ru/5Zr-SBA-15	94	94	99	2,8	138,1
2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15	93	92	98	2,7	135,5

Условия: 100 мг катализатора; 300 мг ксилозы; 5,5 МПа H_2 ; 30 мл H_2O ; 70°C; 1200 об/мин
90 мин.

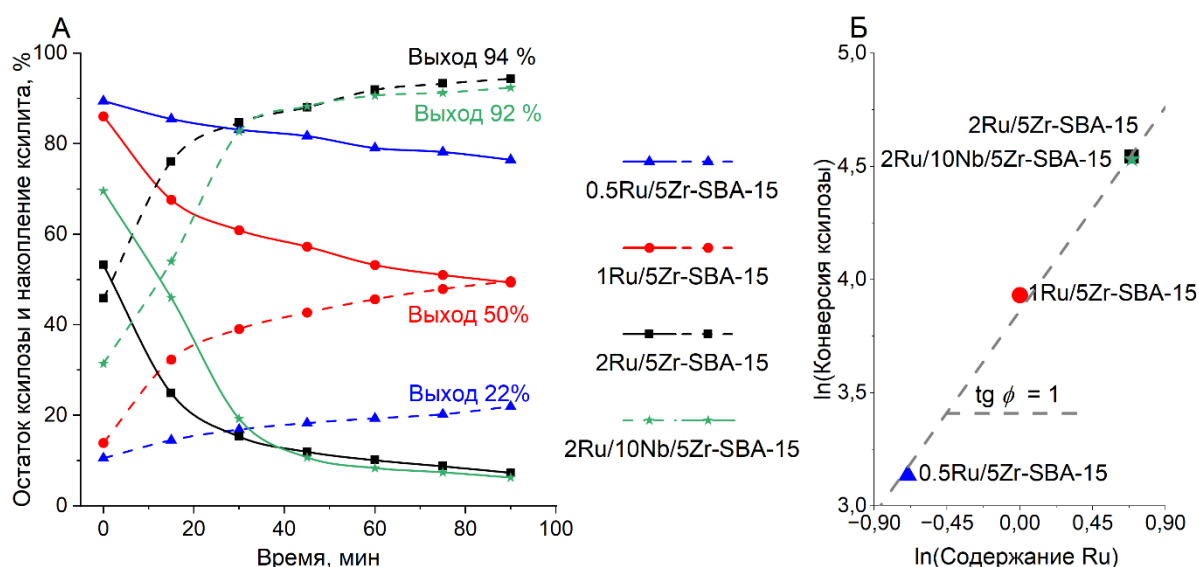


Рисунок 10 – А) Кинетические кривые расходования ксилозы и накопления ксилита (70°C, 5,5 МПа H_2 , 1200 об/мин); Б) Зависимость конверсии ксилозы за 90 мин от содержания Ru в катализаторе в логарифмических координатах

С применением электронной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термо-программируемого восстановления водородом показано, что оксид ниобия оказывает значительное влияние на структурные характеристики нанесенного Ru и его электронное состояние.

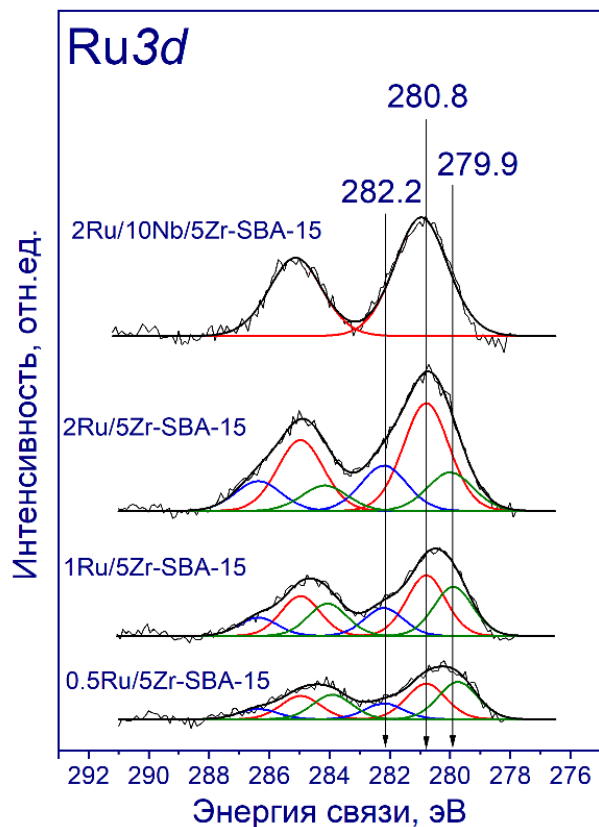


Рисунок 11 – РФЭ-спектры Ru3d катализаторов

В РФЭ-спектрах (Рисунок 11) наблюдаются дублеты с энергиями связи $Ru3d_{5/2}$ 279,9; 280,8 и $282,2 \pm 0,1$ эВ, согласно литературным данным соответствующие Ru^0 , RuO_2 , RuO_3 . В 2Ru/5Zr-SBA-15 содержание Ru^0 составляет 20 ат.%; RuO_2 – 56; и RuO_3 – 24. Ru в 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15 присутствует в виде RuO_2 . Электронные спектры диффузного отражения 2Ru/5Zr-SBA-15 и 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15 в диапазоне 370-385 нм имеют разную структуру и максимумы поглощения. Эти различия указывают на различное окружение и состояние Ru в образцах. Также нанесенный

рутений имеет более высокую температуру полного восстановления на носителе 10Nb/5Zr-SBA-15, вероятно, потому, что находится на поверхности тонких пленок оксида ниобия. Методом рентгеновской порошковой дифракции в малоугловой области оценен размер наночастиц рутения в порах катализатора 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15, который составляет 0,85–1,15 нм.

В результате проведенного исследования разработаны катализаторы, превосходящие большинство известных аналогов по активности; это позволяет проводить гидрирование ксилозы в ксилит при 70 °С. Модификация SBA-15 оксидами циркония и ниобия улучшает гидротермальную стабильность и кислотные свойства носителей. Оксид ниобия выступает как модификатор, который значительно влияет на структурные характеристики нанесенного Ru и его электронное состояние

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что гидролиз целлюлозы на катализаторах с сильными и слабыми кислотными группами (окисленный углеродный материал Сибунит-4 и сульфокислотная смола Amberlyst-15) протекает по разным механизмам. Результаты интерпретированы с точки зрения различий двойного электрического слоя с высокой и низкой концентрацией ионов гидрония в водной среде у поверхности катализаторов.

2. Впервые экспериментально доказан синергический эффект общего и специфического кислотного катализа, реализуемый по механизму двойной активации, при гидролизе целлобиозы, катализируемой смесью фталевой и соляной кислот. В диапазоне температур 70-90°C наблюдается переход от ускорения к торможению гидролиза при совместном действии двух кислот. Предложена кинетическая модель, объясняющая этот эффект.

3. Разработаны нанесенные рутениевые катализаторы гидрирования глюкозы на основе углеродных носителей СМК-3 и Сибунит-4. При модификации носителя окислением влажным воздухом и сульфированием наблюдается тенденция к уменьшению среднего размера нанесенных частиц Ru. Определен оптимальный средний размер наночастиц рутения (~1,6 нм), которые проявляют наибольшую эффективность в гидрировании глюкозы в сорбит при 60 °C за 90 мин: для 2RuSib450 селективность 98%, конверсия 98% и для 2RuСМК селективность 92% при конверсии 99%. Разработанные катализаторы по эффективности превосходят известные аналоги.

4. Разработаны нанесенные рутениевые катализаторы гидрирования ксилозы на основе силиката SBA-15, допированного оксидами циркония и ниобия. Оксид ниобия при нанесении формирует наноккомпозит с носителем 5Zr-SBA-15, и стабилизирует нанесённый рутений в форме диоксида (RuO₂), изменяя его электронные свойства и влияя на дисперсность и распределение рутениевой фазы. Нанесенные рутениевые катализаторы имеют высокую каталитическую активность. При содержании Ru 2%, температуре 70°C и давлении 5,5 МПа H₂, конверсия ксилозы за 90 мин > 94%, селективность 96-99%. По эффективности, полученные катализаторы превосходят известные аналоги

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ*Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. Tarabanko N., **Golubkov V.A.**, Sychev V.V., Tarabanko V.E., Taran O.P. Acceleration by Double Activation Catalysis and its Negation with Rising Temperature in Hydrolysis of Cellobiose with Phthalic and Hydrochloric Acids // ChemPhysChem. – 2022. – Vol. 23. No. 3. – P. 202100804.
2. **Golubkov V.A.**, Malyar Y.N., Zaitseva Y.N., Sychev V.V., Vorobyev S.A., Taran O.P. The Impact of Surface Acid Species Strength on the Cellulose Structural Changes via Hydrolysis over Solid Acid Catalyst // Wood Science and Technology. – 2025. – Vol. 59. – No. 4. – P. 75.
3. Зайцева Ю.Н., Еремина А.О., Сычев В.В., **Голубков В.А.**, Новикова С.А., Таран О.П., Кирик С.Д. Синтез и исследование Ru-содержащих катализаторов гидрирования глюкозы на мезоструктурированном углероде // Журнал неорганической химии. – 2024. – Т. 69. – №4. – С. 496-506.
Переводная версия
Zaitseva Yu.N., Eremina A.O., Sychev V.V., **Golubkov V.A.**, Novikova S.A., Taran O.P., Kirik S.D. Synthesis and Study of Ru-Containing Catalysts on Mesostructured Carbon for Glucose Hydrogenation // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 69. – No. 4. – P. 486-494.
4. **Голубков В.А.**, Зайцева Ю.Н., Кирик С.Д., Еремина А.О., Сычев В.В., Таран О.П. Получение ксилитола из ксилозы на рутениевых катализаторах на основе допированного оксидом циркония силиката SBA-15 // Химия растительного сырья. – 2023. – № 4. – С. 397-405.
5. **Golubkov V.A.**, Zaitseva Yu.N., Sychev V.V., Eremina A.O., Kirik S.D., Novikova S.A., Litvintseva K.A., Taran O.P. Ruthenium Catalysts on Zr-SBA-15 and Nb/Zr-SBA-15 Supports for Xylose Hydrogenation // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2024. – Vol. 17. – No. 4. – P. 528-538.

Материалы конференций

1. Тарабанько Н.В., **Голубков В.А.**, Таран О.П. Синергетический эффект общего и специфического кислотного катализа в реакции гидролиза целлобиозы с фталевой кислотой // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Пятая школа молодых ученых [Электронный ресурс]: сборник тезисов докладов, 29 сентября – 2

октября 2021 г., Красноярск / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН. 2021. С. 67-68.

2. **Голубков В.А.**, Тарабанько Н.В., Таран О.П. Особенности гидролиза целлобиозы при совместном воздействии фталевой и соляной кислот // Сборник тезисов докладов конференции «IX Молодежная конференция ИОХ РАН, посвященная 160-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского», 11 – 12 ноября 2021 г., Москва. 2021. С. 59.

3. **Голубков В.А.**, Тарабанько Н.В., Таран О.П. Катализ гидролиза целлобиозы двойной активацией фталевой и соляной кислотами и его зависимость от температуры // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», секция «Химия», 19-20 апреля 2022 г., Москва. 2022. С. 252.

4. **Голубков В.А.**, Сычев В.В., Зайцева Ю.Н., Наслузов В.А., Еремина А.О., Скрипников А.М., Таран О.П. Влияние кислотности носителя на свойства Ru/C катализаторов в процессе гидрирования глюкозы // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Шестая школа молодых ученых: сборник тезисов докладов, 6 – 11 сентября 2022 г., Красноярск. 2022. С. 97-98.

5. **Голубков В.А.**, Сычев В.В., Ю.Н. Зайцева, В.А. Наслузов, А.О. Еремина, А.М. Скрипников, О.П. Таран Комплексные исследования структуры и свойств нанесенных Ru/C катализаторов селективного гидрирования глюкозы с использованием дифракционных и спектральных методов // Сборник тезисов Школы молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении, 2–3 ноября 2022 г., Новосибирск, 2022. С. 61-63

6. **Голубков В.А.**, Зайцева Ю.Н., Маляр Ю.Н., Таран О.П. Структурные изменения целлюлозы в процессе гидролиза с твердыми кислотными катализаторами // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция [Электронный ресурс] : сборник тезисов докладов, 16-18 мая 2023 г., Омск / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2023. С 133-134.

7. **Голубков В.А.**, Сычев В.В., Зайцева Ю.Н., Наслузов В.А., Еремина А.О., Таран О.П. Окисление углеродных материалов для настройки каталитической активности нанесенных наночастиц рутения в процессе гидрирования глюкозы // Углекислотная химия и экология Кузбасса: XII

Международный российско-казахстанский симпозиум, Кемерово, 3-6 июля 2023 г.: сб. тез.докл. - Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2023. С 29.

8. Рутениевые катализаторы на силикате SBA-15, модифицированном оксидами циркония и ниобия, для процесса гидрирования ксилозы / **Голубков В.А.**, Зайцева Ю.Н., Сычев В.В., Кирик С.Д., Новикова С.А., Еремина А.О., Таран О.П. // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Седьмая школа молодых ученых [Электронный ресурс]: сборник тезисов (2 – 6 октября, 2023 г., Красноярск, Россия), 2023. С.70-71.

9. **Golubkov V.A.**, Taran O.P. Synergistic Effect of General and Specific Acid Catalysis in the Cellobiose Hydrolysis // 9th Asia-Pacific Congress on Catalysis, Oct. 30 - Nov.2, 2023, Hangzhou, China. Book of Abstracts. 2023. P. 198.

10. **Голубков В.А.**, Зайцева Ю.Н., Сычев В.В., Таран О.П. Окисление углеродных носителей как способ модификации рутениевых катализаторов процесса гидрирования глюкозы // НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ: XVII Всероссийская научная конференция молодых ученых (г. Новосибирск, 04-08 декабря 2023 г.) Сборник научных трудов в 11 ч. / Под ред. Соколовой Д.О. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2024. С. 15-19

11. **Голубков В.А.** Наноразмерные частицы рутения, нанесенные на углеродные носители, для каталитического процесса гидрирования глюкозы / // Химическая наука и образование Красноярья: материалы XVII Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева и 155-летию Российского химического общества имени Д.И. Менделеева, Красноярск, 15–18 мая 2024. 2024. С. 11-15.

12. Tarabanko N.V., **Golubkov V.A.**, Tarabanko V.E., Taran O.P. Mechanism of Catalysis by Solid Acids in an Aqueous Medium. Cellulose Hydrolysis at the Molecular Level // Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-XII). XII International Conference. June 17-21, 2024, Vladimir, Russia [Electronic resource]: Novosibirsk: ВИС, 2024. P. 41-42.

13. **Голубков В.А.**, Зайцева Ю.Н., Сычев В.В., Кирик С.Д., Еремина А.О., Новикова С.А., Таран О.П. Новые катализаторы водозафазного гидрирования углеводов – рутений на мезоструктурированном кремнеземе, допированном цирконием и ниобием // Химия нефти и газа: материалы XIII Международной конференции (23–27 сентября 2024 г., Томск, Россия). Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2024. С. 204-205.

14. **Golubkov V.A.**, Sychev V.V., Nasluzov V.A., Zaitseva Y.N., Eremina A.O., Taran O.P. Optimal Size of Supported Ruthenium Nanoparticles for Glucose Hydrogenation // Proceedings of VII International Scientific School-Conference for Young Scientists “Catalysis: From Science To Industry” / Tomsk State University. Tomsk: TSU Publishing House, 2024. P. 99.
15. **Голубков В.А.**, Зайцева Ю.Н., Сычев В.В., Еремина А.О., Наслузов В.А., Таран О.П. Влияние кислотности углеродного носителя на размер частиц рутения и активность в гидрировании глюкозы // РОСКАТАЛИЗ. V Российский конгресс по катализу: Сборник тезисов (21-26 апреля 2025 г., Санкт-Петербург, Россия). Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2025. С. 525-526.
16. **Голубков В.А.**, Зайцева Ю.Н., Сычев В.В., Еремина А.О., Таран О.П. Нанесенные суб- и наночастицы рутения на мезопористых кислотных углеродных и оксидных носителях для гидрирования углеводов // «Конгресс пользователей ЦКП СКИФ: перспективные исследования с использованием синхротронного излучения. Международная конференция»: Сборник тезисов (17-21 ноября, Новосибирск, Россия). Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2025. С. 109-110.

Автор выражает благодарность научному руководителю: кандидату химических наук Зайцевой Юлии Николаевне; первому научному руководителю: кандидату химических наук Тарабанько Николаю Валерьевичу; наставникам: доктору химических наук, профессору Таран Оксане Павловне; доктору химических наук, профессору Тарабанько Валерию Евгеньевичу; коллегам ИХХТ СО РАН и сотрудникам КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН; ЦКП ИК СО РАН «Национальный центр исследования катализаторов»; НИАЦКП СФУ за проведение совместных физико-химических исследований и обсуждение результатов работы.